

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 juillet 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/063378 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B01J 19/00**,
B01L 3/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/003356

(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2004 (22.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0315396 24 décembre 2003 (24.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse le Gallo,
F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PITOT**,
Pascal [FR/FR]; 25, rue Robin, F-69007 Lyon (FR).
METZ, François [FR/FR]; Le Verger du Marjolet n°2,
28bis, rue du Marjolet, F-69540 Irigny (FR). **HENROT**,
Serge [FR/FR]; Les Près de la rivière Platte, F-69440
Sainte Catherine (FR).

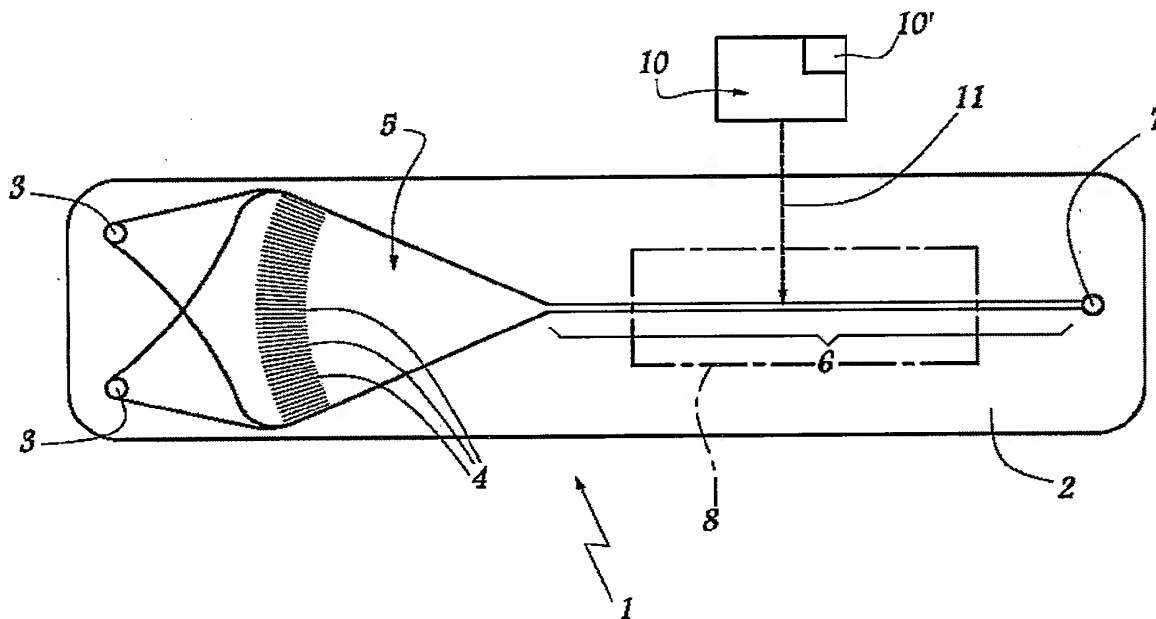
(74) Mandataire : **BOITTIAUX, Vincent**; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie
Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND INSTALLATION FOR DETERMINING CHARACTERISTICS REPRESENTATIVE OF A PHYSICAL AND/OR CHEMICAL TRANSFORMATION OCCURRING IN A MICROREACTOR

(54) Titre : PROCEDE ET INSTALLATION DE DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES REPRESENTATIVES D'UNE TRANSFORMATION PHYSIQUE ET/OU CHIMIQUE INTERVENANT DANS UN MICRO-REACTEUR



(57) Abstract: According to the inventive method, a permanent flow of a medium is set up in at least one region (6) of a microreactor; at least one point (6₁, 6₂) of the permanent flow is accessed by an analysis means (11₁, 11₂); at least one measurement of at least one characteristic of the medium in the, or each, point (6₁, 6₂) is carried out by the analysis means; and the characteristics representative of the transformation are determined according to the result of the, or each, measurement.

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/063378 A1



MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** Selon ce procédé - on réalise un écoulement permanent du milieu dans au moins une région (6) du micro-réacteur ; - on accède, par l'intermédiaire d'un moyen d'analyse (11₁, 11₂), à au moins un point (61₁ 6₂) de l'écoulement permanent ; - on réalise au moins une mesure d'au moins une grandeur caractéristique du milieu en le ou en chaque point (6₁ 6₂), par l'intermédiaire du moyen d'analyse ; et - on détermine des caractéristiques représentatives de la transformation, en fonction du résultat de la ou de chaque mesure.

**Procédé et installation de détermination des
caractéristiques représentatives d'une transformation
physique et/ou chimique intervenant dans un micro-réacteur**

5 La présente invention concerne un procédé et une installation de détermination des caractéristiques représentatives d'une transformation physique et/ou chimique intervenant dans un micro-réacteur.

10 Par transformation, on entend notamment une réaction de type chimique et/ou physique, comme par exemple tout type de réaction chimique classique, ainsi qu'également une cristallisation ou une précipitation, ou encore une modification d'un équilibre liquide/vapeur, etc...

15 Au sens de l'invention, la détermination des caractéristiques représentatives de la transformation peut tout d'abord consister à déterminer les paramètres propres à cette transformation. Ces derniers désignent notamment les paramètres cinétiques, thermodynamiques ou autres. La détermination de ces paramètres est d'un intérêt majeur,
20 dans la mesure où elle assure une connaissance approfondie de la transformation considérée.

25 Au sens de l'invention, la détermination des caractéristiques représentatives de la transformation peut également consister à déterminer les paramètres de conduite de cette transformation, dans le cadre du procédé, à l'échelle pilote ou industriel, dans lequel s'opère la transformation précitée. Ces paramètres de conduite sont notamment des modifications apportées à la température, aux débits et aux concentrations en entrée des produits
30 intervenant lors de cette transformation.

 Les micro-réacteurs sont des outils utilisés notamment dans les domaines de la chimie analytique, de la biochimie, du diagnostic clinique, de la chimie médicale et de l'industrie chimique. La dimension caractéristique des

micro-réacteurs, visés par l'invention, est comprise entre la dizaine de micromètres et le millimètre. Un micro-réacteur est décrit, de façon typique, par exemple dans EP-A-0 616 218.

5 Il est déjà connu de procéder à la détermination, au moyen d'un micro-réacteur, des paramètres propres à une transformation, tels qu'évoqués ci-dessus. Cependant, de façon classique, le flux réactionnel est uniquement analysé en sortie de ce micro-réacteur, soit lorsque la
10 transformation est arrivée à son terme ou a atteint un état d'avancement souhaité, soit moyennant l'arrêt de l'avancement de cette transformation, par l'intermédiaire d'une trempe ou analogue.

Cette solution connue présente cependant certains
15 inconvénients:

En effet, elle nécessite de nombreuses mesures et de nombreux essais et, de ce fait, d'arrêts (trempes ou autres) de la transformation. Cette solution implique donc des temps d'étude conséquents.

20 De plus, elle ne garantit pas nécessairement une précision suffisante à l'analyse ainsi réalisée. Lorsqu'on fait appel à une trempe ou à un moyen d'analyse intrusif, un tel manque de précision est notamment dû au fait que le volume de la cellule d'analyse est du même ordre, voire
25 plus élevé, que le volume du micro-réacteur lui-même. Dans chacun de ces cas, la transformation risque de se poursuivre au sein même du volume d'analyse, même moyennant l'utilisation d'une trempe.

Ceci étant précisé, la présente invention vise à
30 remédier à ces différents inconvénients.

A cet effet, elle a pour objet un procédé de détermination des caractéristiques représentatives d'une transformation physique et/ou chimique, notamment d'une réaction, cette transformation intervenant dans un milieu,

notamment réactionnel, s'écoulant au sein d'au moins un micro-réacteur, dans lequel :

- on réalise un écoulement en régime permanent du milieu dans au moins une région du micro-réacteur ;
- 5 - on accède, par l'intermédiaire d'un moyen d'analyse, à au moins un point de l'écoulement permanent ;
- on réalise au moins une mesure d'au moins une grandeur caractéristique du milieu, en le ou en chaque point, par l'intermédiaire du moyen d'analyse ; et
- 10 - on détermine des caractéristiques représentatives de la transformation, en fonction du résultat de la ou de chaque mesure.

Au sens de l'invention, la ou chaque grandeur caractéristique du milieu, mesurée par le moyen d'analyse, 15 est par exemple la concentration en l'un et/ou l'autre des réactifs, réactants et/ou produits intervenant au sein de la transformation, ou encore la température ou bien la densité.

Le régime permanent peut être défini, de façon 20 classique, comme un régime pour lequel sont sensiblement constants dans le temps, d'une part, les différentes grandeurs de la transformation intervenant dans le milieu en un même point de celui-ci et, d'autre part, les différents paramètres relatifs à l'écoulement de ce milieu, 25 tels que notamment le débit. L'instauration d'un tel écoulement permanent, dans le micro-réacteur, est réalisée de façon connue en soi par l'homme du métier.

Au sens de l'invention, un moyen d'analyse est l'élément actif d'un appareil d'analyse, qui s'étend entre 30 le corps de cet appareil et le milieu à analyser. Ainsi, un tel moyen d'analyse peut être un faisceau laser dans le cas d'un spectre Raman, un rayon ultra-violet ou infra-rouge dans le cas d'un spectrophotomètre, ou encore une sonde de

température, un appareil de détermination en ligne de la densité ou encore plus simplement la vue.

L'invention permet notamment de réaliser les objectifs précédemment mentionnés.

5 En effet, elle autorise un suivi « in situ », à savoir dans le micro-réacteur lui-même, par opposition au suivi qui était opéré dans l'art antérieur, en sortie de ce micro-réacteur. Dans ces conditions, la détermination des caractéristiques représentatives de la transformation, 10 réalisée grâce à l'invention, est d'une précision notablement accrue par rapport à cet art antérieur.

En outre l'invention permet de déterminer l'ensemble des paramètres chimiques et/ou physiques choisis, moyennant la mise en œuvre d'une seule transformation, sans qu'il 15 soit nécessaire de répéter la même transformation plusieurs fois en opérant des trempes successives ou des essais à temps de passage variables.

Il convient de remarquer que la détermination des caractéristiques d'une transformation, mise en œuvre dans 20 des réacteurs standards, ne peut être aisément transposée aux micro-réacteurs visés par l'invention. Ainsi, un réacteur, même de taille restreinte, ne peut être assimilée à un micro-réacteur, étant donné que ces deux types d'outils présentent des spécificités notablement 25 différentes.

Les différences évoquées ci-dessus, entre les micro-réacteurs et les réacteurs de type standard, sont d'autant plus notables à l'échelle pilote ou industriel. En effet, ces deux types de réacteurs s'accompagnent d'extrapolations 30 totalement différentes, voire opposées. Ainsi, dans le cas des réacteurs de type standard, il est fait appel à une extrapolation, à savoir un changement de la taille du réacteur.

Ceci est à comparer avec la réplcation, mise en œuvre dans le domaine des micro-réacteurs, qui consiste à placer plusieurs de ces micro-réacteurs en parallèle, sans en faire varier notablement les dimensions. A cet égard, les micro-réacteurs permettent plus aisément l'étude de transformations dont la cinétique est très rapide, autorisant des transformations sous hautes, voire très hautes pressions, avec de moindres risques d'explosion. Ils présentent également une résistance élevée aux hautes températures, ce qui permet de réduire les risques d'emballement thermique.

Ces micro-réacteurs, en raison de leur taille, sont également très avantageux d'un point de vue économique et du point de vue de la toxicité des divers produits de la transformation mise en œuvre. Les faibles quantités desdits produits utilisées font de ces micro-réacteurs des outils très sûrs et performants en comparaison aux réacteurs standards.

Par ailleurs, les procédés mis en œuvre dans l'état de la technique au moyen de systèmes de type micro-fluidique, ne peuvent pas non plus être transposés, de façon simple, au domaine visé par la présente invention, pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment.

En effet, dans le domaine micro-fluidique, interviennent des problèmes de transfert thermique, ainsi que des insuffisances en termes de résistance à la pression, auxquels permettent de remédier les micro-réacteurs. Ces derniers présentent donc une polyvalence bien supérieure à celle des systèmes micro-fluidiques, tout en possédant une taille très restreinte.

On notera également que l'objet de l'invention se démarque manifestement d'un procédé, dans lequel on se contenterait de vérifier les paramètres d'une transformation au sein du micro-réacteur, alors que ces

paramètres auraient été déterminés au préalable. En effet, dans l'invention, l'écoulement du milieu au sein du micro-réacteur permet, non pas une étape de validation, mais une étape supplémentaire de détermination, permettant d'accéder
5 à des caractéristiques non encore connues a priori.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, on accède à différents points de l'écoulement permanent, qui sont distincts les uns des autres dans le temps et/ou dans l'espace. Ceci autorise une connaissance plus poussée
10 et plus rapide de la transformation dont on cherche à déterminer les caractéristiques représentatives.

Selon une première variante de l'invention, on accède à différents points distincts les uns des autres dans l'espace. En d'autres termes, lors de la mise en œuvre du
15 procédé de l'invention, il est opéré un mouvement relatif entre le moyen d'analyse et l'écoulement permanent du milieu.

Pour la mise en œuvre de cette première variante, il est tout d'abord possible de déplacer ce micro-réacteur
20 tout en maintenant fixe le moyen d'analyse. A titre d'alternative, il est également possible de déplacer le moyen d'analyse tout en maintenant fixe le micro-réacteur.

Il est également possible de réaliser plusieurs mesures en le même point, distinctes les unes des autres
25 dans le temps, tout en maintenant mutuellement immobiles le moyen d'analyse et le milieu dans lequel intervient la transformation. Ceci permet, dans le cas où l'écoulement s'opère tout d'abord en régime transitoire, d'accéder à de nombreuses informations concernant ce type de régime, avant
30 que ne s'établisse le régime permanent.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, le moyen d'analyse est non destructif à l'égard du milieu, dans lequel s'opère la transformation. Ceci évite donc toute interaction, notamment de type physico-chimique,

entre le moyen d'analyse et le milieu, qui serait susceptible d'altérer la qualité de des paramètres.

Selon un premier mode de réalisation, le moyen d'analyse est invasif. Ceci signifie donc qu'il pénètre, de manière physique, au travers d'au moins une paroi du micro-réacteur. Dans ce cas, il s'agit par exemple d'un capteur de température.

Selon un autre mode de réalisation, on accède à l'écoulement en régime permanent au travers d'une zone du micro-réacteur qui est perméable au moyen d'analyse. En d'autres termes, le moyen d'analyse est à même de traverser la zone précitée, sans altération de ses propres caractéristiques.

Cette zone perméable peut former sensiblement l'intégralité du corps du micro-réacteur ou, en variante, être rapportée. Dans cette dernière hypothèse, il peut par exemple s'agir d'une fenêtre fixée, notamment par brasage, sur ce corps du micro-réacteur.

On conçoit que la nature de la zone perméable varie en fonction de la nature même du moyen d'analyse. Ainsi, cette zone peut être perméable aux ondes, notamment être perméable au rayonnement visible, au rayonnement ultraviolet, ou encore à tout rayonnement électromagnétique.

On rappelle que la transformation, dont on se propose de déterminer les paramètres grâce à l'invention, est notamment une réaction, par exemple de type chimique et/ou physique, ou encore une cristallisation.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le débit de l'écoulement permanent est compris entre 1 ml/h et 1 l/h, de préférence entre 0,1 l/h et 1 l/h.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on détermine des paramètres propres à la transformation, en tant que caractéristiques représentatives de cette transformation. On rappellera que, comme énoncé ci-dessus,

de tels paramètres sont par exemple la concentration en l'un et/ou l'autre des réactifs, réactants et/ou produits intervenant au sein de la transformation, ou encore la température ou bien la densité.

5 Selon un second mode de réalisation de l'invention, on détermine des paramètres de conduite de cette transformation, en tant que caractéristiques représentatives de cette transformation. De tels paramètres de conduite sont notamment des modifications apportées à la
10 température, au débit et à la concentration en entrée des produits intervenant lors de la transformation.

Dans ce second mode de réalisation, on dispose de façon avantageuse le ou chaque micro-réacteur, au sein duquel on détermine les paramètres de conduite de la
15 transformation, en parallèle avec d'autres micro-réacteurs, et on alimente ces différents micro-réacteurs au moyen de mêmes milieux, possédant les mêmes débits et selon les mêmes conditions opératoires.

De la sorte, ces différents micro-réacteurs forment un
20 unique réacteur, susceptible de présenter une échelle pilote, voire industrielle. Par ailleurs, il est à noter que les autres micro-réacteurs sont de type classique, à savoir qu'ils sont notamment dépourvus de moyens d'accès à l'écoulement en régime permanent.

25 Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, on alimente ces différents micro-réacteurs placés en parallèle, au moyen d'une unique ligne d'alimentation amont.

30 Selon une autre caractéristique avantageuse, on obtient au moins une valeur instantanée d'au moins une grandeur caractéristique du milieu, on compare la ou chaque valeur instantanée avec une valeur de consigne de la ou de chaque grandeur caractéristique et on modifie la conduite.

de la transformation, en fonction de la valeur du rapport entre cette valeur mesurée et cette valeur de consigne.

L'invention a également pour objet une installation de détermination des paramètres d'une transformation physique
5 et/ou chimique, notamment d'une réaction, pour la mise en œuvre du procédé tel que défini ci-dessus, cette transformation intervenant dans un milieu, notamment réactionnel, comprenant :

- au moins un premier micro-réacteur, au sein
10 duquel ledit milieu est propre à s'écouler ;
- un moyen d'analyse;
- des moyens d'accès à au moins un point d'un écoulement en régime permanent du milieu, dans au moins une région du premier micro-réacteur ;
- 15 - des moyens de réalisation d'au moins une mesure d'au moins une grandeur caractéristique du milieu en le ou chaque point ; et
- des moyens de détermination de caractéristiques représentatives de la transformation, en fonction du
20 résultat de la ou de chaque mesure.

Selon d'autres caractéristiques de l'invention :

- il est prévu des moyens de déplacement, propres à déplacer l'un par rapport à l'autre le moyen d'analyse et le micro-réacteur ;
- 25 - le moyen d'analyse est non destructif à l'égard du milieu réactionnel ;
- le moyen d'analyse est intrusif, notamment le capteur d'une sonde ;
- les moyens d'accès comprennent une zone du micro-
30 réacteur qui est perméable au moyen d'analyse, notamment une vitre transparente à la lumière visible ;
- les moyens de détermination des caractéristiques représentatives de la transformation sont des moyens de

détermination de paramètres propres à cette transformation ;

- les moyens de détermination des paramètres propres à cette transformation comprennent un calculateur ;

5 - les moyens de détermination des caractéristiques représentatives de la transformation sont des moyens de détermination de paramètres de conduite de cette transformation ;

10 - les moyens de détermination des paramètres de conduite de la transformation comprennent une boucle de régulation ;

15 - la boucle de régulation possède une ligne de mesure mise en communication avec le moyen d'analyse, apte à fournir au moins une valeur instantanée d'au moins une grandeur caractéristique, une ligne de consigne apte à fournir au moins une valeur de consigne d'au moins une grandeur caractéristique, ainsi qu'une ligne de sortie mise en relation avec des moyens de conduite de la transformation ;

20 - l'installation comprend en outre au moins un autre micro-réacteur, mis en parallèle avec le ou chaque premier micro-réacteur ; et

- ces différents micro-réacteurs sont alimentés au moyen d'une unique ligne d'alimentation amont.

25 L'invention va être décrite ci-après, en référence aux dessins annexés, donnés uniquement à titre d'exemple non limitatif, dans lesquels :

30 - la figure 1 est une vue de face, illustrant de façon schématique les différents éléments d'une installation conforme à l'invention ;

- la figure 2 est une vue en perspective, à plus grande échelle, illustrant la mise en œuvre du procédé conforme à l'invention dans une région spécifique de l'installation de la figure 1 ; et

- la figure 3 est une vue de face, analogue à la figure 1, illustrant de façon schématique les différents éléments d'une installation conforme à une variante de réalisation de l'invention.

5 La figure 1 illustre un micro-réacteur, désigné dans son ensemble par la référence 1. Ce dernier comprend un corps 2, réalisé par exemple en métal ou acier inoxydable, dans lequel sont ménagées, de façon connue en soi, deux entrées 3, dans lesquelles peuvent être introduits deux réactifs différents. Cependant, à titre de variante, il
10 peut être prévu un nombre différent d'entrées, par exemple entre 1 et 10, de préférence entre 2 et 3.

En aval de ces entrées 3 sont formés différents canaux amont 4, réalisés en parallèle. A titre indicatif, ces
15 canaux sont prévus par exemple au nombre de 124, leur section transversale étant par exemple de $0,005 \text{ mm}^2$.

Cependant, à titre de variante, on peut prévoir un nombre différent de canaux, par exemple compris entre 1 et 10 000, avantageusement entre 10 et 1 000, dont la section
20 transversale est différente de l'exemple ci-dessus.

En aval de ces canaux amont 4 s'étend une zone d'étranglement 5, qui débouche dans un canal aval 6, dit principal, dont la longueur est par exemple de 40 mm et dont la section est par exemple de $0,25 \text{ mm}^2$.

25 A titre de variante, on peut conférer au canal 6 une longueur différente de celle mentionnée ci-dessus, par exemple comprise entre 1 mm et 1 m, de préférence entre 15 et 50 mm, ainsi qu'une section différente de celle mentionnée ci-dessus. En outre, ce canal 6, qui a été
30 représenté sous forme rectiligne, peut également présenter des profils différents, tels que notamment sinusoïdal.

A titre de variante, on peut prévoir de dissocier, de manière physique, les canaux amont 4 par rapport au canal aval 6. Dans cette optique, les différents canaux 4 sont

réalisés par exemple au sein d'une première plaque, qui peut être rendue solidaire, de façon amovible, par rapport à une autre plaque dans laquelle est ménagé le canal principal 6.

5 En revenant à la figure 1, ce canal principal 6 débouche dans une sortie 7, reliée par exemple à un système classique de traitement d'effluents. Le micro-réacteur 1 comprend en outre un capot non représenté, dans lequel est intégrée une vitre transparente 8, grâce à tout moyen de
10 fixation approprié. Une fois que le capot recouvre le corps 2, la vitre 8 s'étend au-dessus d'au moins une partie du canal principal 6. Dans un but de clarté, on a représenté les contours de cette vitre 8 en traits mixtes sur la figure 1.

15 Il est par ailleurs prévu des moyens non représentés, par exemple électriques ou pneumatiques, destinés à entraîner de façon connue les réactifs depuis les entrées 3 vers la sortie 7, via les canaux 4, l'étranglement 5 et le canal principal 6. L'installation, représentée sur cette
20 figure 1, comprend en outre un appareil d'analyse 10, qui est en l'occurrence de type Raman. En service, cet analyseur 10 tire parti d'un faisceau laser 11, formant un moyen d'analyse.

25 Un exemple non limitatif de mise en œuvre du procédé de l'invention va maintenant être décrit, en référence aux figures 1 et 2.

30 On introduit en continu, dans les entrées 3, deux réactifs, à savoir respectivement A et B, qui s'écoulent au travers des canaux 4, puis progressent dans l'étranglement 5 jusqu'à s'écouler dans le canal principal 6, selon les flèches F à la figure 2. Il est à remarquer que les étapes immédiatement décrites ci-dessus ont permis de mélanger, de façon très intime, les réactifs A et B.

A titre de variante, on peut prévoir un agencement différent de celui décrit, qui autorise cependant un bon mélange des réactifs au moins dès le premier point de mesure, par exemple l'entrée du canal principal 6. Dans
5 cette optique, les différents canaux du micro-réacteur peuvent notamment affecter une forme de T, comme cela est connu en soi.

En revenant à l'exemple de mise en œuvre, on suppose que ce mélange formé par A et B constitue un milieu, en
10 l'occurrence réactionnel, susceptible de subir une transformation, en l'occurrence une réaction chimique. Les produits de cette réaction sont notés C et D.

Lorsque l'écoulement du mélange formé par A et B atteint un régime permanent, il s'agit de diriger le
15 faisceau 11 en un premier point 6_1 du milieu réactionnel. Dans un but de clarté, on a affecté de la référence 11_1 la position P de ce faisceau 11 à un temps de séjour t_s du milieu.

Dans cette position 11_1 , le faisceau 11 procède alors
20 une mesure d'au moins une grandeur représentative du milieu réactionnel. Il s'agit par exemple des concentrations en réactifs $[A]_1$ et $[B]_1$ ainsi qu'en produits de la réaction $[C]_1$ et $[D]_1$, ou encore de la température ou de la densité du milieu réactionnel.

Une fois réalisée la mesure précitée, on déplace le
25 faisceau 11 le long du canal 6, en direction de l'aval de ce dernier, selon la flèche F'. Ce faisceau est alors dirigé vers un autre point du milieu réactionnel, noté 6_2 , qui correspond à une position $P+\delta P$ de ce faisceau, notée
30 11_2 , qui est relative à un temps de séjour $t_s+\delta t_s$ du milieu réactionnel.

Dans sa seconde position 11_2 , le faisceau 11 procède alors à une seconde mesure d'au moins une grandeur

représentative du milieu réactionnel, de façon analogue à ce qui a été décrit en référence à la première position 11₁. Il s'agit par exemple des concentrations $[A]_2$, $[B]_2$, $[C]_2$ et $[D]_2$. Puis on continue à déplacer, de façon non représentée, le faisceau 11 vers l'aval du canal 6, de sorte qu'il procède à une série de mesures d'au moins une grandeur représentative du milieu réactionnel.

A l'issue de cette série de mesures, la connaissance de ces différentes grandeurs permet d'accéder, de façon connue en soi, aux différents paramètres de la réaction. Cette détermination est par exemple mise en œuvre grâce à un calculateur 10', qui est intégré à l'analyseur 10.

Enfin, il convient de remarquer qu'il est également envisageable de ne pas déplacer le faisceau 11 par rapport au micro-réacteur 1, en fonction du temps. Dans ces conditions, le faisceau laser 11 permet la réalisation de différentes mesures, en des points distincts les uns des autres non plus dans l'espace, mais dans le temps. Ceci permet notamment de vérifier la reproductibilité des mesures et, par conséquent, de s'assurer de la permanence du régime.

La figure 3 illustre une variante de réalisation de l'invention.

Le micro-réacteur 1, associé à l'appareil d'analyse 10, est intégré au sein d'une installation, qui comprend (n-1) autres micro-réacteurs, affectés des références 1₂ à 1_n. Il est à noter que ces autres micro-réacteurs sont globalement identiques à celui référencé 1. Cependant, ils sont dépourvus d'une zone perméable à un moyen d'analyse, telle la vitre transparente 8 de la figure 1.

Ces n micro-réacteurs 1 à 1_n sont alimentés par une ligne principale amont L, qui se divise en n lignes secondaires amont, référencées L₁ à L_n. En aval de ces

micro-réacteurs sont prévues des lignes secondaires aval L'_1 à L'_n , qui sont regroupées en une unique ligne principale aval L' .

Il est à noter que, dans les lignes principales L et L' , le milieu réactionnel possède un débit noté Q . Par ailleurs, dans chacune des lignes secondaires, respectivement L_1 à L_n et L'_1 à L'_n , ce milieu possède les mêmes débits, à savoir Q/n .

Il convient de remarquer que l'installation de la figure 3 forme un unique réacteur, susceptible de présenter une échelle pilote ou industrielle, formée par répllication des micro-réacteurs, qui peuvent être prévus en un très grand nombre, par exemple de l'ordre de 100. A cet égard, quand bien même le débit Q/n au sein de chaque micro-réacteur est relativement faible, le débit global Q est susceptible de présenter des valeurs élevées, puisqu'un très grand nombre de micro-réacteur peuvent être placés en parallèle.

En service, les différentes transformations intervenant au sein des micro-réacteurs 1 à l_n sont toutes identiques, en ce qui concerne leur nature et leur avancement. En effet, ces différents micro-réacteurs sont alimentés au moyen des mêmes produits, avec les mêmes débits, tout en étant placés dans les mêmes conditions opératoires.

Il s'agit alors de procéder à une série de mesures des grandeurs représentatives du milieu réactionnel, s'écoulant dans le réacteur 1. Cette opération est menée à bien de façon analogue à ce qui a été décrit ci-dessus, en référence aux figures 1 et 2.

Ces grandeurs représentatives, dites instantanées, constituent la mesure m d'une boucle de régulation, notée BR. Par ailleurs, la consigne c de cette boucle de régulation BR est constituée par des valeurs de référence

des grandeurs représentatives précitées de la transformation.

Enfin, la sortie s de cette boucle de régulation est dirigée vers un appareillage, désigné dans son ensemble par la référence 12. Ce dernier permet de modifier les paramètres généraux de conduite du procédé, permettant la mise en œuvre de la transformation.

Il est à noter que, dans le mode de réalisation de la figure 3, les paramètres propres à la transformation elle-même ne sont pas déterminés par l'appareil d'analyse lui-même, puisqu'ils sont déjà connus au préalable. L'appareil d'analyse permet donc, à chaque instant, de comparer les grandeurs instantanées, caractéristiques du milieu où s'opère la transformation, avec des valeurs de consigne. Ceci permet, le cas échéant, de modifier en temps réel les paramètres généraux du réacteur global, formé par les différents micro-réacteurs en parallèle, de façon à rapprocher les grandeurs instantanées des valeurs de consigne prédéfinies.

A titre de variante non représentée, on peut réaliser des mesures telles que celles opérées au niveau du micro-réacteur 1, sur plusieurs de ces micro-réacteurs. Les différentes valeurs instantanées mesurées sont alors comparées entre elles, par exemple pour fournir une valeur moyenne qui est alors comparée à une valeur de consigne. Ceci autorise une vérification du bon fonctionnement des différents micro-réacteurs et, par conséquent, de la bonne parallélisation du débit d'entrée.

REVENDICATIONS

1. Procédé de détermination des caractéristiques
5 représentatives d'une transformation physique et/ou chimique, notamment d'une réaction, cette transformation intervenant dans un milieu, notamment réactionnel, s'écoulant au sein d'au moins un micro-réacteur (1), dans lequel :
- 10 - on réalise un écoulement en régime permanent du milieu dans au moins une région (6) du micro-réacteur ;
- on accède, par l'intermédiaire d'un moyen d'analyse (11), à au moins un point (6_1 , 6_2) de l'écoulement permanent ;
- 15 - on réalise au moins une mesure d'au moins une grandeur caractéristique du milieu, en le ou en chaque point (6_1 , 6_2), par l'intermédiaire du moyen d'analyse (11) ; et
- on détermine (par 10' ; BR) des
20 caractéristiques représentatives de la transformation, en fonction du résultat de la ou de chaque mesure.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on accède à différents points (6_1 , 6_2) de l'écoulement permanent, qui sont distincts les uns des autres dans le
25 temps et/ou dans l'espace.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on accède à différents points (6_1 , 6_2) distincts les uns des autres dans l'espace.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce
30 que, en vue de l'accès à ces différents points, on déplace le micro-réacteur tout en maintenant fixe le moyen d'analyse.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que, en vue d'accéder à ces différents points, on déplace

le moyen d'analyse tout en maintenant fixe le micro-réacteur fixe.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le moyen d'analyse est
5 non destructif à l'égard du milieu réactionnel.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le moyen d'analyse est invasif, notamment le capteur d'une sonde.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1
10 à 6, caractérisé en ce qu'on accède au ou à chaque point de l'écoulement permanent au travers d'une zone (8) du micro-réacteur (1) qui est perméable au moyen d'analyse (11), notamment une vitre (8) transparente à la lumière visible.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications
15 précédentes, caractérisé en ce que la transformation est une réaction chimique et/ou physique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la transformation est une cristallisation.

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'écoulement permanent possède un débit compris entre 1 ml/h et 1 l/h, de préférence entre 0,1 l/h et 1 l/h.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on détermine (par 10') des paramètres propres à la transformation, en tant que caractéristiques représentatives de cette transformation.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on détermine (par BR) des
30 paramètres de conduite de cette transformation, en tant que caractéristiques représentatives de cette transformation.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on dispose le ou chaque micro-réacteur (1), au sein duquel on détermine les paramètres de conduite de la

transformation, en parallèle avec d'autres micro-réacteurs ($1_2, \dots, 1_n$), et on alimente ces différents micro-réacteurs au moyen de mêmes milieux, possédant les mêmes débits et selon les mêmes conditions opératoires.

5 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on alimente ces différents micro-réacteurs ($1, 1_2, \dots, 1_n$) placés en parallèle, au moyen d'une unique ligne d'alimentation amont (L).

10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'on obtient au moins une valeur instantanée (m) d'au moins une grandeur caractéristique du milieu, on compare la ou chaque valeur instantanée avec une valeur de consigne (c) de la ou de chaque grandeur caractéristique et on modifie (par s) la
15 conduite de la transformation, en fonction de la valeur du rapport entre cette valeur mesurée et cette valeur de consigne.

17. Installation de détermination des caractéristiques représentatives d'une transformation physique et/ou
20 chimique, notamment d'une réaction, pour la mise en œuvre du procédé conforme à l'une quelconque des revendications précédentes, cette transformation intervenant dans un milieu, notamment réactionnel, comprenant :

- 25 - au moins un premier micro-réacteur (1), au sein duquel ledit milieu est propre à s'écouler ;
- un moyen d'analyse (11) ;
- des moyens (8) d'accès à au moins un point d'un écoulement en régime permanent du milieu, dans au moins une région (6) du premier micro-réacteur ;
- 30 - des moyens (10, 11) de réalisation d'au moins une mesure d'au moins une grandeur caractéristique du milieu en le ou chaque point ; et

- des moyens (10' ; BR) de détermination de caractéristiques représentatives de la transformation, en fonction du résultat de la ou de chaque mesure.

18. Installation selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'il est prévu des moyens de déplacement, propres à déplacer l'un par rapport à l'autre le moyen d'analyse (11) et le micro-réacteur (1).

19. Installation selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce que le moyen d'analyse est non destructif à l'égard du milieu réactionnel.

20. Installation selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée en ce que le moyen d'analyse est intrusif, notamment le capteur d'une sonde.

21. Installation selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée en ce que les moyens d'accès comprennent une zone (8) du micro-réacteur (1) qui est perméable au moyen d'analyse (11), notamment une vitre (8) transparente à la lumière visible.

22. Installation selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 12, caractérisée en ce que les moyens de détermination des caractéristiques représentatives de la transformation sont des moyens (10') de détermination de paramètres propres à cette transformation.

23. Installation selon la revendication 22, caractérisée en ce que les moyens de détermination des paramètres propres à cette transformation comprennent un calculateur (10').

24. Installation selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisée en ce que les moyens de détermination des caractéristiques représentatives de la transformation sont

des moyens (BR) de détermination de paramètres de conduite de cette transformation.

25. Installation selon la revendication 24, caractérisée en ce que les moyens de détermination des paramètres de conduite de la transformation comprennent une
5 boucle de régulation (BR).

26. Installation selon la revendication 25, caractérisée en ce que la boucle de régulation (BR) possède une ligne de mesure (m) mise en communication avec le moyen
10 d'analyse (11), apte à fournir au moins une valeur instantanée d'au moins une grandeur caractéristique, une ligne de consigne (c) apte à fournir au moins une valeur de consigne d'au moins une grandeur caractéristique, ainsi qu'une ligne de sortie (s) mise en relation avec des moyens
15 (12) de conduite de la transformation.

27. Installation selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un autre micro-réacteur ($1_2, \dots 1_n$), mis en parallèle avec le ou chaque premier micro-réacteur (1).

20 28. Installation selon la revendication 27, caractérisée en ce que ces différents micro-réacteurs ($1, 1_2, \dots, 1_n$) sont alimentés au moyen d'une unique ligne d'alimentation
amont (L).

1/2

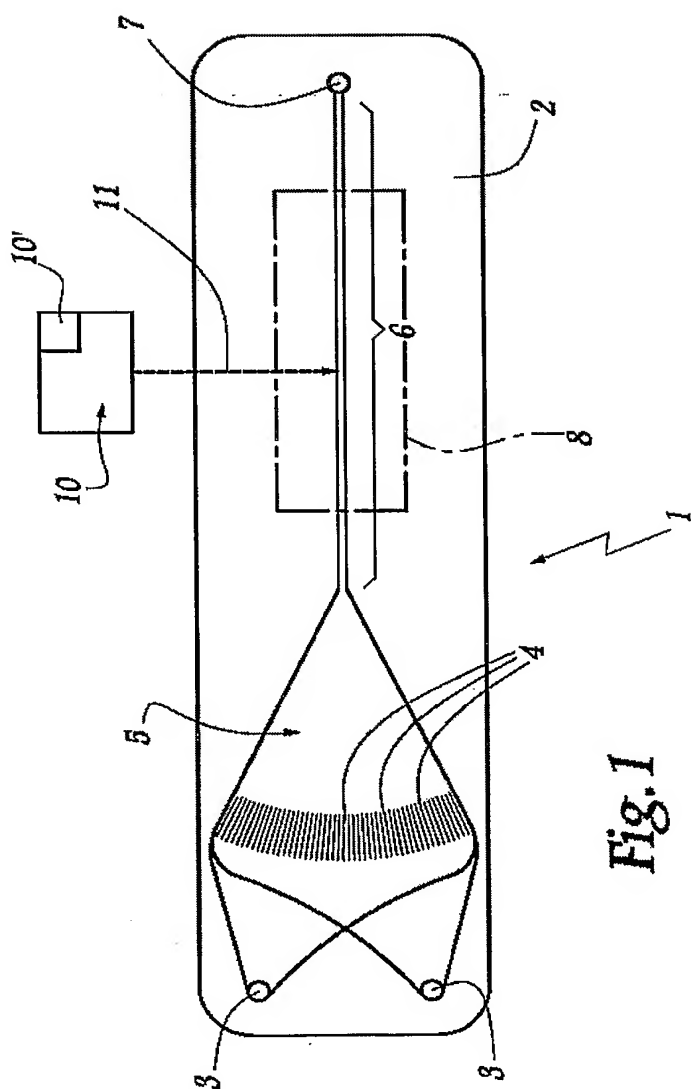


Fig. 1

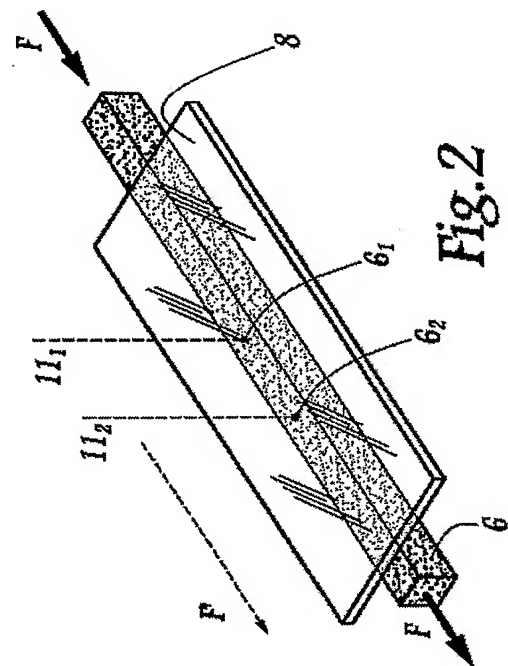


Fig. 2

2/2

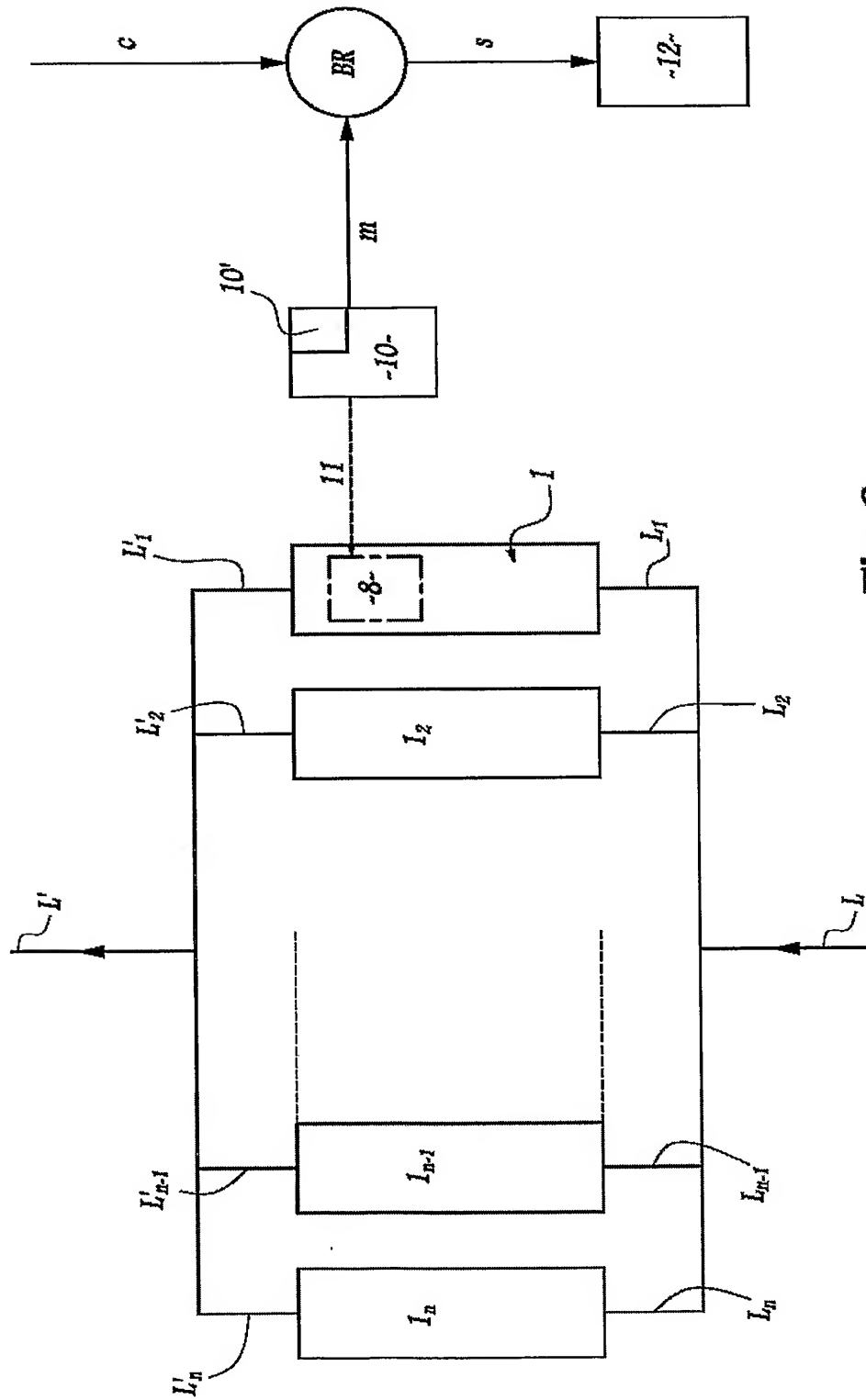


Fig.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J19/00 B01L3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J B01L G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2003/203353 A1 (CHOW ANDREA W ET AL) 30 October 2003 (2003-10-30) paragraph '0019! - paragraph '0029! paragraph '0036! - paragraph '0039! figures 1-3,8	1-13, 16-26 14,15, 27,28
Y	US 2002/094303 A1 (YAMAMOTO TAKATOKI ET AL) 18 July 2002 (2002-07-18) figures 7,11A,11B paragraph '0092! - paragraph '0094! paragraph '0131! - paragraph '0132!	14,15, 27,28
A	US 2002/064483 A1 (FUJII YASUHISA ET AL) 30 May 2002 (2002-05-30) figures 1,2,8 paragraph '0053! - paragraph '0058! ----- -/--	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 2005

Date of mailing of the international search report

14/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Timonen, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003356

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 336 431 A (SYRRIS LTD) 20 August 2003 (2003-08-20) paragraph '0017! figures 1-4,6 -----	1-28
A	EP 0 637 996 A (UNIV PENNSYLVANIA) 15 February 1995 (1995-02-15) the whole document -----	1-28
A	EP 0 616 218 A (HITACHI LTD) 21 September 1994 (1994-09-21) cited in the application the whole document -----	1-28
A	US 6 582 963 B1 (HOLL MARK R ET AL) 24 June 2003 (2003-06-24) the whole document -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003356

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003203353 A1	30-10-2003	US 2001051338 A1 AU 3320501 A EP 1269169 A1 WO 0157509 A1	13-12-2001 14-08-2001 02-01-2003 09-08-2001
US 2002094303 A1	18-07-2002	JP 2002085961 A CA 2357363 A1	26-03-2002 13-03-2002
US 2002064483 A1	30-05-2002	JP 2002214241 A	31-07-2002
EP 1336431 A	20-08-2003	EP 1336431 A2 US 2003156998 A1	20-08-2003 21-08-2003
EP 0637996 A	15-02-1995	US 5304487 A US 5296375 A AU 677780 B2 AU 4222393 A CA 2134478 A1 DE 69312483 D1 DE 69312483 T2 EP 0637996 A1 GR 3025037 T3 JP 3298882 B2 JP 7506430 T AT 155711 T AT 167816 T AT 140025 T AT 140880 T AT 174813 T AU 680195 B2 AU 4222593 A AU 677781 B2 AU 4222693 A AU 4222793 A AU 677197 B2 AU 4223593 A CA 2134474 A1 CA 2134475 A1 CA 2134476 A1 CA 2134477 A1 DE 69303483 D1 DE 69303483 T2 DE 69303898 D1 DE 69303898 T2 DE 69319427 D1 DE 69319427 T2 DE 69322774 D1 DE 69322774 T2 EP 0637997 A1 EP 0639223 A1 EP 0637998 A1 EP 0637999 A1 ES 2106341 T3 ES 2127276 T3 GR 3029509 T3 HK 16897 A HK 1001305 A1 JP 7506431 T	19-04-1994 22-03-1994 08-05-1997 29-11-1993 11-11-1993 04-09-1997 12-02-1998 15-02-1995 30-01-1998 08-07-2002 13-07-1995 15-08-1997 15-07-1998 15-07-1996 15-08-1996 15-01-1999 24-07-1997 29-11-1993 08-05-1997 29-11-1993 29-11-1993 17-04-1997 29-11-1993 11-11-1993 11-11-1993 11-11-1993 11-11-1993 08-08-1996 06-02-1997 05-09-1996 20-02-1997 06-08-1998 10-12-1998 04-02-1999 17-06-1999 15-02-1995 22-02-1995 15-02-1995 15-02-1995 01-11-1997 16-04-1999 28-05-1999 13-02-1997 16-11-2001 13-07-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003356

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0637996	A	JP 7506256 T	13-07-1995
		JP 3207424 B2	10-09-2001
		JP 7506257 T	13-07-1995
		JP 3558294 B2	25-08-2004
		JP 7506258 T	13-07-1995
EP 0616218	A	21-09-1994	JP 6265447 A
			EP 0616218 A1
			US 5480614 A
US 6582963	B1	24-06-2003	US 6171865 B1
			US 5948684 A
			US 5716852 A
			US 5972710 A
			AU 5450498 A
			CA 2222815 A1
			DE 69729808 D1
			EP 1002227 A1
			JP 2001511520 T
			WO 9905512 A1
			AU 3877797 A
			DE 69724943 D1
			DE 69724943 T2
			EP 0890094 A1
			JP 2001504936 T
			WO 9739338 A1
			US 2003211507 A1
			US 6541213 B1
			US 6454945 B1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/003356

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01J19/00 B01L3/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01J B01L G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2003/203353 A1 (CHOW ANDREA W ET AL) 30 octobre 2003 (2003-10-30)	1-13, 16-26
Y	alinéa '0019! - alinéa '0029! alinéa '0036! - alinéa '0039! figures 1-3,8	14,15, 27,28
Y	US 2002/094303 A1 (YAMAMOTO TAKATOKI ET AL) 18 juillet 2002 (2002-07-18) figures 7,11A,11B alinéa '0092! - alinéa '0094! alinéa '0131! - alinéa '0132!	14,15, 27,28
A	US 2002/064483 A1 (FUJII YASUHISA ET AL) 30 mai 2002 (2002-05-30) figures 1,2,8 alinéa '0053! - alinéa '0058!	1-28
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Timonen, T

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De  de Internationale No
PCT/FR2004/003356

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 336 431 A (SYRRIS LTD) 20 août 2003 (2003-08-20) alinéa '0017! figures 1-4,6 -----	1-28
A	EP 0 637 996 A (UNIV PENNSYLVANIA) 15 février 1995 (1995-02-15) le document en entier -----	1-28
A	EP 0 616 218 A (HITACHI LTD) 21 septembre 1994 (1994-09-21) cité dans la demande le document en entier -----	1-28
A	US 6 582 963 B1 (HOLL MARK R ET AL) 24 juin 2003 (2003-06-24) le document en entier -----	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De  de Internationale No
PCT/FR2004/003356

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003203353 A1	30-10-2003	US 2001051338 A1 AU 3320501 A EP 1269169 A1 WO 0157509 A1	13-12-2001 14-08-2001 02-01-2003 09-08-2001
US 2002094303 A1	18-07-2002	JP 2002085961 A CA 2357363 A1	26-03-2002 13-03-2002
US 2002064483 A1	30-05-2002	JP 2002214241 A	31-07-2002
EP 1336431 A	20-08-2003	EP 1336431 A2 US 2003156998 A1	20-08-2003 21-08-2003
EP 0637996 A	15-02-1995	US 5304487 A US 5296375 A AU 677780 B2 AU 4222393 A CA 2134478 A1 DE 69312483 D1 DE 69312483 T2 EP 0637996 A1 GR 3025037 T3 JP 3298882 B2 JP 7506430 T AT 155711 T AT 167816 T AT 140025 T AT 140880 T AT 174813 T AU 680195 B2 AU 4222593 A AU 677781 B2 AU 4222693 A AU 4222793 A AU 677197 B2 AU 4223593 A CA 2134474 A1 CA 2134475 A1 CA 2134476 A1 CA 2134477 A1 DE 69303483 D1 DE 69303483 T2 DE 69303898 D1 DE 69303898 T2 DE 69319427 D1 DE 69319427 T2 DE 69322774 D1 DE 69322774 T2 EP 0637997 A1 EP 0639223 A1 EP 0637998 A1 EP 0637999 A1 ES 2106341 T3 ES 2127276 T3 GR 3029509 T3 HK 16897 A HK 1001305 A1 JP 7506431 T	19-04-1994 22-03-1994 08-05-1997 29-11-1993 11-11-1993 04-09-1997 12-02-1998 15-02-1995 30-01-1998 08-07-2002 13-07-1995 15-08-1997 15-07-1998 15-07-1996 15-08-1996 15-01-1999 24-07-1997 29-11-1993 08-05-1997 29-11-1993 29-11-1993 29-11-1993 17-04-1997 29-11-1993 11-11-1993 11-11-1993 11-11-1993 11-11-1993 08-08-1996 06-02-1997 05-09-1996 20-02-1997 06-08-1998 10-12-1998 04-02-1999 17-06-1999 15-02-1995 22-02-1995 15-02-1995 15-02-1995 01-11-1997 16-04-1999 28-05-1999 13-02-1997 16-11-2001 13-07-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De  de Internationale No
PCT/FR2004/003356

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0637996	A		JP 7506256 T	13-07-1995
			JP 3207424 B2	10-09-2001
			JP 7506257 T	13-07-1995
			JP 3558294 B2	25-08-2004
			JP 7506258 T	13-07-1995
EP 0616218	A	21-09-1994	JP 6265447 A	22-09-1994
			EP 0616218 A1	21-09-1994
			US 5480614 A	02-01-1996
US 6582963	B1	24-06-2003	US 6171865 B1	09-01-2001
			US 5948684 A	07-09-1999
			US 5716852 A	10-02-1998
			US 5972710 A	26-10-1999
			AU 5450498 A	16-02-1999
			CA 2222815 A1	25-01-1999
			DE 69729808 D1	12-08-2004
			EP 1002227 A1	24-05-2000
			JP 2001511520 T	14-08-2001
			WO 9905512 A1	04-02-1999
			AU 3877797 A	07-11-1997
			DE 69724943 D1	23-10-2003
			DE 69724943 T2	15-07-2004
			EP 0890094 A1	13-01-1999
			JP 2001504936 T	10-04-2001
			WO 9739338 A1	23-10-1997
			US 2003211507 A1	13-11-2003
			US 6541213 B1	01-04-2003
			US 6454945 B1	24-09-2002